

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2000-355665

(P2000-355665A)

(43)公開日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

(51)Int.Cl.⁷

C 0 9 D 11/00

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

テマコード(参考)

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数18 OL (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-105062(P2000-105062)

(22)出願日 平成12年4月6日 (2000.4.6)

(31)優先権主張番号 特願平11-98999

(32)優先日 平成11年4月6日 (1999.4.6)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(31)優先権主張番号 特願平11-107188

(32)優先日 平成11年4月14日 (1999.4.14)

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(72)発明者 金谷美春

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(72)発明者 岡恭一

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74)代理人 100064285

弁理士 佐藤一雄 (外3名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 銅錯体着色剤を含んでなるインク組成物

(57)【要約】

【課題】 析出物のない、インクジェット記録用インク組成物に求められる種々の特性を高い次元で実現するインクジェット記録用インク組成物の提供。

【解決手段】 銅錯体着色剤を含んでなるインクジェット記録用インク組成物において、インク組成物中の遊離銅イオン濃度を10ppm以下とする。エチレンジアミンテトラ酢酸またはその塩により、遊離銅イオン濃度を10ppm以下とすることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】銅錯体着色剤を含んでなるインクジェット記録用インク組成物であつて、インク組成物中の遊離銅イオン濃度が10ppm以下である、インク組成物。

【請求項2】前記銅錯体着色剤が、銅錯体染料である、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項3】防錆剤としてベンゾトリアゾール系化合物を含んでなる、請求項1または2に記載のインク組成物。

【請求項4】防黴剤としてチアゾール系化合物を含んでなる、請求項1～3のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項5】前記銅錯体染料が、銅フタロシアニン染料である、請求項1～4のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項6】前記銅錯体着色剤が、銅フタロシアニン顔*

*料である、請求項1に記載のインク組成物。

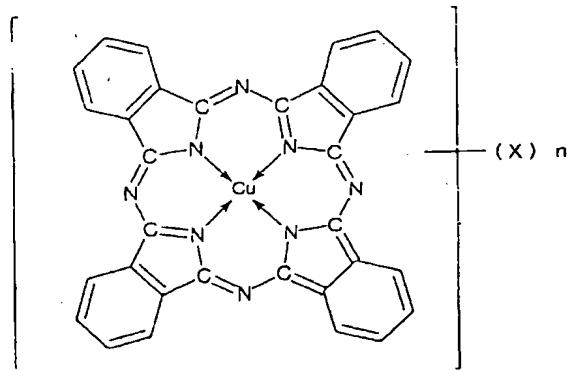
【請求項7】金属イオン封鎖剤を含んでなることで、インク組成物中の遊離銅イオン濃度が10ppm以下とされてなる、請求項1～6のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項8】前記金属イオン封鎖剤が、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)またはEDTAの金属塩である、請求項7に記載のインク組成物。

【請求項9】前記銅フタロシアニン着色剤が銅フタロシアニン顔料であり、前記EDTAを前記銅フタロシアニン顔料に対して20重量%以上含んでなる、請求項6～8のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項10】銅フタロシアニン顔料が下記の式で表されるものである、請求項6～9のいずれか一項に記載のインク組成物：

【化1】



(式中、Xは塩素原子もしくは臭素原子、または水素原子を表し、nは14～16の整数を表す)

【請求項11】銅フタロシアニン顔料が、C.I.ピグメントグリーン7、36、またはC.I.ピグメントブルー15:x(ここで、xは1～6の整数を表す)である、請求項6～10のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項12】浸透性溶剤および/または界面活性剤を含んでなる、請求項1～11のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項13】浸透性溶剤が多価アルコールのアルキルエーテルである、請求項12に記載のインク組成物。

【請求項14】多価アルコールのアルキルエーテルが、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルからなる群から選択されるものである、請求項13に記載のインク組成物。

【請求項15】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を

記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であつて、インク組成物として請求項1～14のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項16】請求項11または12に記録方法によって記録が行われた、記録物。

【請求項17】銅フタロシアニン顔料をEDTAまたはEDTAの金属塩と接触させた後、該銅フタロシアニン顔料を用いてインク組成物を製造することを特徴とする、銅フタロシアニン顔料を含んでなるインク組成物の製造法。

【請求項18】請求項17に記載の方法によって製造された、インク組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】発明の分野

本発明は、銅錯体染料または銅フタロシアニン顔料等の銅錯体着色剤を含んでなるインクジェット記録用インク組成物に関する。

【0002】背景技術

インクジェット記録方法は、インク組成物の小滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法

50

である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位な画像を、高速で印刷可能であるという特徴を有する。インク組成物に要求される性能の1つとして、インク中に沈殿物等の析出物が生じないこと、目詰まり回復性が良好であること、保存安定性に優れていること等の信頼性に関するものが挙げられる。

【0003】着色剤に染料を用いたインク組成物の場合、インク中に含まれる金属イオン(Ca、Mg、Si、Fe等)が析出物の発生や目詰まり回復性の悪化の原因となることがあり、これらの金属イオンを一定値以下に管理する必要がある。例えば、カルシウムイオンの除去方法が特開平5-5073号公報に記載されている。

【0004】しかし、本発明者らの知る限りでは、銅錯体染料を用いたインクについては上記の金属イオンを管理してもインク中に析出物が生じたり、目詰まりの回復性が悪いといった現象が観察された。

【0005】一方、着色剤に非水溶性の顔料を用いたインク組成物の場合、顔料自身の粒径が析出物の発生や目詰まり回復性の悪化の原因となることがある。そのため、顔料を用いたインク組成物の場合、その粒径制御が重要となる。しかし、インク組成物の調製時にインク組成物の成分の粒子径を制御しても、その使用までに析出物などが生じてしまうことがある。本発明者らの知る限りでは、銅フタロシアニン顔料または銅錯体構造を含んでなる染料等の銅錯体着色剤を含んだインク組成物において析出物の発生が観察された。特に、銅フタロシアニン顔料と、界面活性剤および/または浸透性溶剤との組み合わせにおいて析出物の発生が観察された。

【0006】

【発明の概要】本発明者らは、今般、銅錯体染料または銅フタロシアニン顔料等の銅錯体着色剤を含んでなるインクジェット記録用インク組成物において、遊離の銅イオンの濃度を制御することで、析出物の発生を有効に防止でき、かつインクジェット記録用インク組成物に求められる種々の特性を高い次元で実現できるとの知見を得た。本発明はかかる知見に基づくものである。

【0007】従って、本発明は、析出物のないインクジェット記録用インク組成物の提供をその目的としている。

【0008】また、本発明は、インクジェット記録用インク組成物に求められる種々の特性を高い次元で実現するインクジェット記録用インク組成物の提供をその目的としている。

【0009】そして、本発明によるインク組成物は、銅錯体着色剤を含んでなるインクジェット記録用インク組

成物であって、インク組成物中の遊離銅イオン濃度が10 ppm以下のものである。

【0010】

【発明の具体的説明】本発明によるインク組成物は、着色剤として銅錯体着色剤を含んでなる。本発明の好ましい態様によれば、銅錯体着色剤の好ましい具体例として、銅錯体染料および銅フタロシアニン顔料が挙げられる。

【0011】銅錯体染料の具体例としては、C. I. ダイレクトバイオレット47、48、90、91、C.

10 I. ダイレクトブルー86、87、90、98、194、195、196、199、226、248、C. I. ダイレクトブラウン95、100、112、194、211、C. I. ダイレクトブラック71、105、106、107、108、146、C. I. アッシュドレッド161、C. I. アッシュドオレンジ87、88、122、C. I. アッシュドレッド194、209、211、215、216、C. I. アッシュブルー151、154、167、168、170、171、1820 4、187、199、229、234、C. I. アッシュドグリーン56、57、60、65、C. I. アッシュドブラウン231、232、294、296、C. I. アッシュドブラック58、60、62、64、107、108、112、115、118、119、121、122、131、132、139、140、155、156、C. I. モルダントブルー58、C. I. ソルベントイエロー61、80、C. I. ソルベントオレンジ37、40、44、C. I. ソルベントレッド83、84、121、C. I. ソルベントバイオレット21、

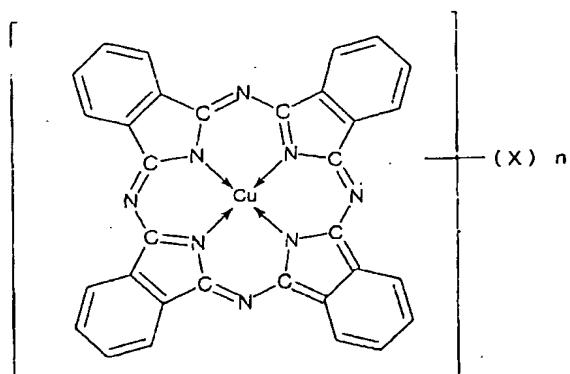
30 C. I. ソルベントブルー55、C. I. ソルベントブラック22、23、C. I. リアクティブレッド6、7、27、32、130、C. I. リアクティブバイオレット1、2、3、4、5、C. I. リアクティブブルー3、7、9、10、13、14、15、18、20、21、25、26、38、40、41、43、52、63、71、72、77、79、80、105、113、118、120、121、122、131、140、147、148、C. I. リアクティブブラウン14、18、19、C. I. リアクティブブラック1、8、9、

40 13、31、35、C. I. リアクティブグリーン5、12、14、15などが挙げられる。

【0012】また、本発明の好ましい態様によれば、銅フタロシアニン顔料は下記の式で表されるものである。

【0013】

【化2】



(式中、Xは塩素原子もしくは臭素原子、または水素原子を表し、nは14～16の整数を表す)

銅フタロシアニン顔料は、より好ましくはC. I. ピグメントグリーン7、36、または、C. I. ピグメントブルー15:x (ここで、xは1～6の整数を表し、好みの顔料はC. I. ピグメントブルー15:1、C. I. ピグメントブルー15:3、およびC. I. ピグメントブルー15:6である) からなる群から選択される。

【0014】インク組成物中の銅錯体着色剤の含有量は適宜決定されてよいが、0.1～20重量%程度が好ましく、より好ましくは1～10重量%程度である。また、銅錯体着色剤が銅錯体染料である場合、その含有量は0.1～20重量%程度が好ましく、より好ましくは1～10重量%程度である。さらに、銅錯体着色剤が銅フタロシアニン顔料である場合、その含有量は1～10重量%程度が好ましく、より好ましくは2～5重量%程度である。

【0015】本発明によるインク組成物は、遊離銅イオン濃度が10ppm以下とされており、より好ましくは5ppm以下とされてなる。遊離の銅イオン濃度を制御する方法としては、着色剤の精製度を上げること、または金属イオン封鎖剤によって遊離の銅イオンを封鎖することが挙げられる。金属イオン封鎖剤の好ましい例としては、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、ニトリロトリ酢酸、ヒドロオキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ウラミルジ酢酸およびそれらの金属塩(例えばナトリウム塩)が挙げられる。

【0016】遊離の銅イオン濃度を上記範囲におくことで、インク製造後の析出物の発生を防止することができる。また、良好な保存安定性、吐出安定性、目詰まり防止の効果もまた併せて得ることができる。

【0017】遊離の銅イオン濃度は、イオンクロマトグラフィー、誘導プラズマ質量分析(ICP-MS)、キャビラリー電気泳動法等により測定することが出来る。

【0018】銅錯体着色剤が銅フタロシアニン顔料である場合、EDTAまたはその金属塩の添加によって上記遊離銅イオン濃度が実現されることが好ましい。EDT

Aの添加量は析出物の発生を抑制できる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは銅フタロシアニン顔料に対して20重量%以上含んでなる。しかし、過剰量のEDTAの添加はインク組成物の安定性を損なうおそれがあることから、EDTAの添加の上限はインク組成物の安定性を損なわない範囲で決定されることが望ましい。EDTAの添加によって析出物の発生が効率よく防止できる

20 理由は定かではないが、銅フタロシアニン顔料に由来する成分をEDTAが封鎖しているものと思われる。そこで、本発明者らは、インク組成物に添加される前の銅フタロシアニン顔料をEDTAで処理した結果、析出物の極めて少ないインク組成物が得られるとの知見を得た。従って、本発明の別の態様によれば、銅フタロシアニン顔料を含んでなるインク組成物の製造法であって、銅フタロシアニン顔料をEDTAまたはその金属塩と接触させた後に、この銅フタロシアニン顔料を用いてインク組成物を製造することを含んでなる方法が提供される。さらに、この方法によって得られたインク組成物もまた、本発明の別の態様により提供される。

【0019】本発明の好ましい態様によれば、銅錯体染料と、防錆剤であるベンゾトリアゾール系化合物または防黴剤であるチアゾール系化合物とを含んでなるインク組成物において、遊離の銅イオン濃度を制御することで、析出物の発生を有効に防止できる。本発明者らの行った実験によれば、防錆剤であるベンゾトリアゾール系化合物または防黴剤であるチアゾール系化合物と、銅錯体染料との組み合わせにおいて析出物の発生が顕著であった。

40 遊離の銅イオン濃度の制御によって、防錆剤であるベンゾトリアゾール系化合物または防黴剤であるチアゾール系化合物とを含んでなる場合にあっても有効に析出物を防止できる。なお、防錆剤および防黴剤は、銅錯体着色剤が銅フタロシアニン顔料の場合にも添加されて良いことは無論であり、その好ましい具体例は後記する通りである。

【0020】さらに本発明の好ましい態様によれば、銅フタロシアニン顔料と、浸透性溶剤および/または界面活性剤とを含んでなるインク組成物にEDTAを添加することで、析出物を有効に防止することができる。本発

明者らの知る限りでは、銅フタロシアニン顔料と、浸透性溶剤および／または界面活性剤とを含んでなる場合、析出物の発生が顕著であった。E D T Aの添加によつて、銅フタロシアニン顔料と、浸透性溶剤および／または界面活性剤とを含んでなる場合にあっても有効に析出物を防止できる。なお、浸透性溶剤および界面活性剤は、銅錯体着色剤が銅錯体染料の場合にも添加されて良いことは無論であり、その好ましい具体例は後記する通りである。

【0021】本発明によるインク組成物は、それと接触する金属部分の腐食防止のため防錆剤を含んでなることが好ましい。防錆剤の好ましい例としては、ベンゾトリアゾール、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムナトリウム、四硝酸ベンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムナトリウム等が挙げられる。この中でも特にベンゾトリアゾールが好適である。

【0022】本発明によるインク組成物は、防黴剤を含んでなることが好ましい。インク組成物中に混入した細菌が発生する徴は、インクの保存性の低下や、目詰まりの原因となるおそれがある。これらを防黴剤の添加によって有効に防止できる。防黴剤の好ましい例としては、ベンズイソチアゾロン、イソチアゾロン、1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-(チオシアノメチルチオ)ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、3-アリルオキシ-1, 2-ベンズイソチアゾール-1, 1-オキシド等のチアゾールおよびイソチアゾール系化合物、2, 2-ジメチル-6-アセトキシ-ジオキサン-1, 3ジヒドロ酢酸ソーダ、p-ヒドロキシン安息香酸ブチルエステル、ソルビン酸カリウム、2-ビリジンチオール-1-オキシドナトリウムアニオン性界面活性剤、安息香酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウム、デヒドロ酢酸ナトリウム等が挙げられる。この中でも特にチアゾールおよびイソチアゾール系化合物が好適である。また、ゼネカ株式会社より販売されているチアゾール系化合物であるプロキセルシリーズ(プロキセルBD、N、BD20、GX、L、LV、XL-2、TN)も好ましく利用することができる。

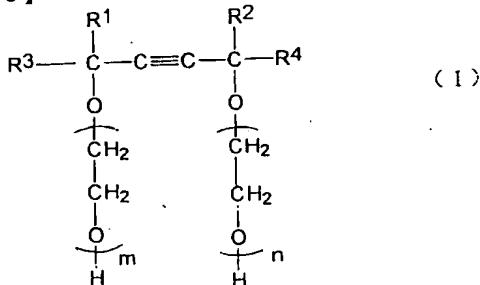
【0023】本発明によるインク組成物は、浸透性溶剤を含んでなることが好ましい。浸透性溶剤の例としては、多価アルコールのアルキルエーテルが挙げられる。さらに多価アルコールのアルキルエーテルの具体例としては、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。これ

らは単独でまたは二種類以上添加しても良い。

【0024】また、本発明によるインク組成物は、界面活性剤を含んでなることが好ましい。界面活性剤の例としては、下記式(I)で表わされる化合物が挙げられる。

〔0025〕

【化3】



(式中、 $0 \leq m+n \leq 5$ 0、R¹、R²、R³、およびR⁴は独立してアルキル基(好ましくはC₁~6アルキル基)を表す)

20 上記式 (I) で表される化合物として市販品を利用する
ことも可能であり、その具体的にはオルフィンY、オル
フィンE 1010、サーフィノール82、サーフィノー
ル440、サーフィノール465、サーフィノール48
5 (いずれも製造: Air Products and
Chemicals, Inc.) 等が挙げられる。こ
れらは単独でまたは二種類以上添加しても良い。

【0026】界面活性剤の他の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアル

30 キルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など)、非イオン性界面活性剤(例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど)が挙げられる。

【0027】本発明の好ましい態様によれば、銅フタロシアニン顔料は、分散剤または界面活性剤により水性媒休中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添

40 加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる分散剤および界面活性剤がインク組成物の分散剤および界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明らかであろう。高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、カゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸およびアルギン酸プロピレンゲリコールエステル、アルギン

酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さらに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、および酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【0028】本発明によるインク組成物の溶媒は、水と水溶性有機溶媒からなるのが好まし本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、水と水溶性有機溶媒からなることが好ましく、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒剤の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール類、尿素、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどがあげられる。これら湿潤剤の添加量は、インクの2~30重量%が好ましく、より好ましくは5~20重量%の範囲である。

【0029】本発明によるインク組成物は糖を含むことができる。好ましい糖としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、ソルビット、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハ

ロース、マルトオリース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、n=2~5の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコール

10 が好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。これら糖類の含有量は、インクの1~10重量%程度が好ましい。

【0030】その他、必要に応じて、pH調整剤、防錆剤、防腐剤、防かび剤、りん系酸化防止剤等を添加することができる。

【0031】インク組成物は、前記成分を適当な方法で溶解または分散、混合することによって製造することができる。着色剤が銅フタロシアニン顔料である場合、好ましくはまず顔料と高分子分散剤と水を適当な分散機

20 （例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波モジナイザー、ジェットミル、オングミルなど）で混合し、均一な顔料分散液を調製する。次いで、水、EDTA、浸透性溶剤、界面活性剤、水溶性有機溶媒、糖、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて充分溶解させてインク溶液を調製する。充分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためにろ過を行って目的のインク組成物を得る。

30 【0032】

【実施例】以下の実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0033】実施例A

例A1~A13

インク組成物の調製

以下の組成（I）と染料A~Eとを組み合わせてインク組成物を調製し、一部のインク組成物には銅イオンを添加した。なお、組成の数値は全て重量%である。また、

40 インク中の遊離の銅イオン濃度を、イオンクロマト法により測定した。イオンクロマトによる測定は、Dionix 2000i（ダイオニクス社製）を用い、比色法によって、定量した。

【0034】

組成(I)

染料	4
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	1.0
トリエタノールアミン	0.5
グリセリン	1.0
ベンゾトリアゾール	0.01
ジエチレングリコール	1.0
オルフィンE1010	1
イオン交換水	残量

【0035】染料

1: プロジェットファストシアン2 (ゼネカ社製)
 2: C. I. リアクティブブラック31
 3: C. I. ダイレクトブルー199
 4: C. I. ダイレクトブルー86
 5: C. I. ダイレクトブルー87

【0036】インクの性能評価試験

評価A1: インク保存安定性

各インクをガラスサンプル瓶に密閉し、-30°Cおよび70°Cに7日間放置した。放置後、各インクを10μmフィルター上に滴下し、析出の有無を確認した。また、インクの物性として粘度およびpHを測定し、また色調の変化を観察した。その結果を以下の基準に基づき評価した。

評価A: いずれの環境でも析出物はなく、インクの物性および色調にも変化なし。

評価B: いずれかまたは両方の環境において、インクの物性および色調に実用上問題無い程度の変化がある。*

染料	銅イオン濃度	評価A1	評価A2	評価A3
例A1	1	0.92	A	A
例A2	2	1.02	A	A
例A3	3	1.04	A	A
例A4	3	5.23	A	A
例A5	4	7.53	A	A
例A6	5	8.21	B	A
例A7	3	8.62	B	A
例A8	3	10.00	B	A
例A9	3	10.42	B	A
例A10	3	11.23	B	A
例A11	4	22.24	C	A
例A12	2	30.32	C	A
例A13	5	35.36	C	B

【0040】例A14～A26

例A1～A13のインク組成物に、それぞれチアゾール系化合物を含む防黴剤であるプロキセルXL-2を0.3重量%加えた以外は、例A1～A13と同様の組成のインク組成物例A14～26を得た。これらインク組成物について、上記評価A1～評価A3の試験を行った。その結果は、以下の表に示される通りであった。

【0041】なお、これらインク組成物中の銅イオン濃度

*評価C: いずれかまたは両方の環境において、インクの物性および色調に実用上問題が生じる変化がある。

【0037】評価A2: 吐出安定性

各インクをインクジェットプリンタMJ-930C(セイコーエプソン株式会社製)を用いて、室温、5°C、および40°Cの環境下においてそれぞれ24時間の連続吐出を行い、インク組成物の吐出状態を観察した。その結果を以下の基準に基づき評価した。

評価A: いずれの環境でも終始安定した吐出が行われた。

評価B: 環境により、抜けや曲がりが生じることがあった。

【0038】評価A3: ノズル目詰まり回復試験

各インクを評価A2と同様のインクジェットプリンタにより印字を行い、ノズルからインクが吐出していることをノズルで確認後、記録ヘッドにキャップをしない状態で、40°Cの環境に1ヶ月放置した。放置後、プリンターの電源を投入して全ノズルの吐出が可能となるまでクリーニング操作を行った。そのクリーニング回数を、以下の基準に基づき評価した。

評価A: 1回。

評価B: 2～4回。

評価C: 5～8回。

評価D: 8回の操作では復帰しない。

以上の結果は、下記の表に示される通りであった。

【0039】

度は、プロキセルXL-2の添加量がわずかであるから、例A1～A13のそれとほぼ同一であった。

【0042】

	評価A 1 ¹³	評価A 2	評価A 3
例A 14	A	A	A
例A 15	A	A	A
例A 16	A	A	A
例A 17	A	A	B
例A 18	B	A	B
例A 19	B	A	B
例A 20	B	A	B
例A 21	B	A	B
例A 22	C	A	C
例A 23	C	A	C
例A 24	C	B	D
例A 25	C	B	D
例A 26	C	B	D

【0043】例A 27～A 39

10

*

	銅イオン濃度	評価B 1	評価B 2	評価B 3
例A 27	0. 55	A	A	A
例A 28	0. 60	A	A	A
例A 29	0. 57	A	A	A
例A 30	5. 00	A	A	B
例A 31	5. 50	A	A	B
例A 32	8. 00	A	A	B
例A 33	8. 40	A	A	B
例A 34	9. 20	A	A	B
例A 35	10. 30	B	A	C
例A 36	10. 90	B	A	C
例A 37	15. 70	C	A	C
例A 38	25. 30	C	A	D
例A 39	30. 50	C	B	D

【0045】実施例B

30※イオン濃度は、顔料を硫酸による酸処理で沈殿させ、上

インク組成物の調製

澄み液を上記実施例Aと同様の方法で定量した。

下記の組成のインク組成物を調製した。

【0047】

【0046】また、得られたインク組成物中の遊離の銅※

例B 1

C. I. ピグメントブルー15:3 2. 5重量%

エチレンジアミンテトラ酢酸

二ナトリウム二水和物

(以下、EDTA・Na₂・2H₂Oと記す) 0. 05重量%

スチレンアクリル酸共重合体(分散剤) 5重量% (固形分)

グリセリン 20重量%

マルチトール 7重量%

2-ビロリドン 2重量%

トリエタノールアミン 0. 9重量%

純水 残量

このインク組成物中の遊離の銅イオン濃度は3. 6ppm
であった。

【0048】例B 2

EDTA・Na₂・2H₂Oを0. 1重量%とした以外は
例B 1と同様のインク組成物を得た。このインク組成物
中の遊離の銅イオン濃度は2. 8ppmであった。

【0049】例B 3

EDTA・Na₂・2H₂Oを0. 2重量%とした以外は
例B 1と同様のインク組成物を得た。このインク組成物
中の遊離の銅イオン濃度は2. 1ppmであった。

【0050】例B 4

50 オルフィンE 1010を1重量%、トリエチレングリコ

ールモノブチルエーテルを5重量%加えた以外は、例B 1と同様のインク組成物を得た。このインク組成物中の遊離の銅イオン濃度は3. 9 ppmであった。

【0051】例B5

顔料濃度を3. 5重量%に、EDTA・Na₂·2H₂Oを0. 07重量%とした以外は例B 1と同様のインク組成物を得た。このインク組成物中の遊離の銅イオン濃度は4. 8 ppmであった。

【0052】例B6

顔料をC. I. ピグメントグリーン7 3. 5重量%に、EDTA・Na₂·2H₂Oを0. 07重量%とした以外は例B 1と同様のインク組成物を得た。このインク組成物中の遊離の銅イオン濃度は4. 5 ppmであった。

【0053】例B7

顔料をC. I. ピグメントグリーン36 3. 5重量%に、EDTA・Na₂·2H₂Oを0. 07重量%とした以外は例B 1と同様のインク組成物を得た。このインク組成物中の遊離の銅イオン濃度は4. 0 ppmであった。

【0054】例B8 (比較例)

EDTA・Na₂·2H₂Oを加えなかった以外は、例B 1と同様のインクを得た。このインク組成物中の遊離の銅イオン濃度は18. 4 ppmであった。

【0055】例B9 (比較例)

EDTA・Na₂·2H₂Oを加えなかった以外は、例B 6と同様のインクを得た。このインク組成物中の遊離の銅イオン濃度は20. 9 ppmであった。

【0056】インクの性能評価試験

評価B1 : 保存安定性試験1

上記インク組成物をインクジェットプリンタMJ 800 0C (セイコーエプソン株式会社製) 用のインクパック 30に充填し、60°Cの恒温槽に入れ1週間放置した。放置

後、インクをインクパックから取り出し、インク500ccを8μmのメンプランフィルタでろ過した。そのろ過性を次の基準で評価した。

評価A : ロ過初期のろ過速度に対する終了時のろ過速度の減少量が50%以内である

評価B : ロ過初期のろ過速度に対する終了時のろ過速度の減少量が50%以上である

評価C : 中途でフィルタが目詰まりし、500ccのインクをろ過できない

【0057】評価B2 : 保存安定性試験2

上記インク組成物をサンプルビンに入れ、70°Cの恒温槽に1週間放置した。放置前後のインクの粘度の差を次の基準で評価した。

評価A : 粘度変化が0. 1mPa·s未満である。

評価B : 粘度変化が0. 1mPa·s以上0. 2mPa·s以下である。

評価C : 粘度変化が0. 2mPa·s超過である。

以上の評価結果は次の表に示される通りであった。

【0058】

	銅イオン濃度	評価B1	評価B2
例B1	3. 6	A	B
例B2	2. 8	A	A
例B3	2. 1	A	A
例B4	3. 9	A	B
例B5	4. 8	A	A
例B6	4. 5	A	B
例B7	4. 0	A	A
例B8	18. 4	C	C
例B9	20. 9	C	C

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺和昭

長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

F ターム(参考) 4J039 BC50 BC52 BC55 BE02 GA24

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-355665

(43)Date of publication of application : 26.12.2000

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

(21)Application number : 2000-105062

(71)Applicant : SEIKO EPSON CORP

(22)Date of filing : 06.04.2000

(72)Inventor : KANETANI YOSHIHARU
OKA KYOICHI
WATANABE KAZUAKI

(30)Priority

Priority number : 11098999

Priority date : 06.04.1999

Priority country : JP

11107188

14.04.1999

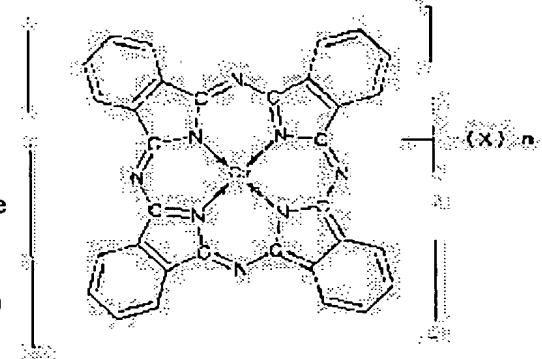
JP

(54) INK COMPOSITION CONTAINING COPPER COMPLEX COLORANT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink composition for ink jet recording which effectively prevents deposits from occurring and has physical properties satisfying, to a high level, requirements of such an ink composition by specifying the free copper ion concentration of an ink composition for ink jet recording containing a copper complex colorant.

SOLUTION: A copper complex colorant and a sequestering agent are compounded into a solvent comprising water and an organic solvent so that the free copper ion concentration is 10 ppm or lower. A copper phthalocyanine dye or a copper phthalocyanine pigment of the formula (wherein X is Cl, Br, or H; and n is 14-16) is preferable. This ink composition for ink jet recording may further contain a rust preventive, an antimildew agent, a penetrating solvent and/or a surfactant, a wetting agent, a saccharide, etc. Preferably, the content of the copper complex colorant in the ink composition is 0.1-20 wt.% in the case of a copper complex dye and is 1-10 wt.% in the case of a copper phthalocyanine pigment.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.09.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The ink constituent whose isolation copper-ion concentration in an ink constituent it is the ink constituent for ink-jet record which comes to contain a copper complex coloring agent, and is 10 ppm or less.

[Claim 2] The ink constituent according to claim 1 whose aforementioned copper complex coloring agent is a copper complex color.

[Claim 3] The ink constituent according to claim 1 or 2 which comes to contain a benzotriazol system compound as a rust-proofer.

[Claim 4] An ink constituent given in any 1 term of the claims 1-3 which come to contain a thiazole system compound as an antifungal agent.

[Claim 5] An ink constituent given in any 1 term of claims 1-4 whose aforementioned copper complex color is a copper-phthalocyanine color.

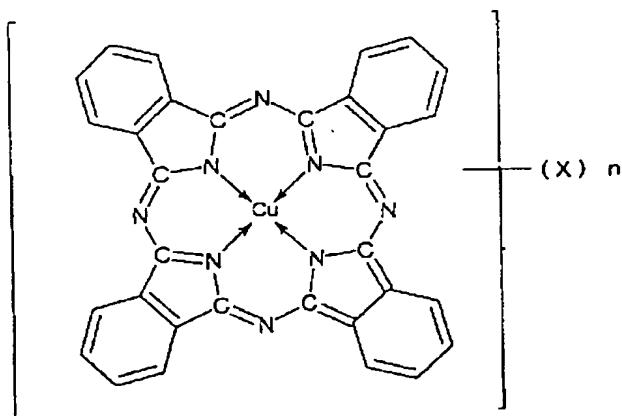
[Claim 6] The ink constituent according to claim 1 whose aforementioned copper complex coloring agent is a copper-phthalocyanine pigment.

[Claim 7] An ink constituent given in any 1 term of the claims 1-6 which come to make isolation copper-ion concentration in an ink constituent into 10 ppm or less by the bird clapper including a sequestering agent.

[Claim 8] The ink constituent according to claim 7 whose aforementioned sequestering agent is ethylene-diamine-tetraacetic acid (EDTA) or the metal salt of EDTA.

[Claim 9] An ink constituent given in any 1 term of the claims 6-8 which the aforementioned copper-phthalocyanine coloring agent is a copper-phthalocyanine pigment, and come to contain Above EDTA 20% of the weight or more to the aforementioned copper-phthalocyanine pigment.

[Claim 10] Ink constituent given in any 1 term of claims 6-9 whose copper-phthalocyanine pigment is what is expressed with the following formula : [Formula 1]



(X expresses a chlorine atom, a bromine atom, or a hydrogen atom among a formula, and n expresses the integer of 14-16)

[Claim 11] An ink constituent given in any 1 term of claims 6-10 whose copper-phthalocyanine

pigments are the C.I. pigment greens 7 and 36 or the C.I. pigment blue 15:x (here, x expresses the integer of 1-6).

[Claim 12] An ink constituent given in any 1 term of the claims 1-11 which come to contain a permeability solvent and/or a surfactant.

[Claim 13] It is the ink constituent of ***** to the claim 12 whose permeability solvent is alkyl ether of polyhydric alcohol.

[Claim 14] The ink constituent according to claim 13 which is what is chosen from the group which the alkyl ether of polyhydric alcohol becomes from ethylene glycol monoethyl ether, an ethylene glycol monobutyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, a diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene-glycol monomethyl ether, the triethylene-glycol monoethyl ether, and the triethylene-glycol monobutyl ether.

[Claim 15] The ink-jet record method are the ink-jet record method of breathing out the drop of an ink constituent and printing by making this drop adhering to a record medium, and using an ink constituent given [as an ink constituent] in any 1 term of claims 1-14.

[Claim 16] The record object by which record was performed to claims 11 or 12 by the record method.

[Claim 17] The manufacturing method of the ink constituent which comes to contain the copper-phthalocyanine pigment characterized by manufacturing an ink constituent using this copper-phthalocyanine pigment after contacting a copper-phthalocyanine pigment in the metal salt of EDTA or EDTA.

[Claim 18] The ink constituent manufactured by the method according to claim 17.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

Background of the Invention The field this invention of invention relates to the ink constituent for ink-jet record which comes to contain copper complex coloring agents, such as a copper complex color or a copper-phthalocyanine pigment.

[0002] The background technical ink-jet record method is the printing method which the globule of an ink constituent is made to fly and prints by making it adhere to record media, such as paper. This method has the feature [picture / high-definition / high resolution and] that it can print at high speed, with comparatively cheap equipment. As one of the performances required of an ink constituent, the thing about reliability, such as that sludges, such as precipitate, do not arise in ink, that blinding recoverability is good, and excelling in preservation stability, is mentioned.

[0003] In the case of the ink constituent which used the color for the coloring agent, there are the cause and bird clapper of generating of a sludge and aggravation of blinding recoverability of metal ions (calcium, Mg, Si, Fe, etc.) which are contained in ink, and it is necessary to manage these metal ions below to constant value. For example, the removal method of calcium ion is indicated by JP,5-5073,A.

[0004] However, as far as this invention persons know, even if it managed the above-mentioned metal ion about the ink using the copper complex color, the sludge arose in ink, and the phenomenon in which the recoverability of blinding was bad was observed.

[0005] On the other hand, in the case of the ink constituent using the pigment of non-water solubility, the cause and bird clapper of generating of a sludge and aggravation of blinding recoverability of own particle size of a pigment are in a coloring agent. Therefore, in the case of the ink constituent using the pigment, the particle-size control becomes important. However, even if it controls the particle diameter of the component of an ink constituent at the time of manufacture of an ink constituent, a sludge etc. may arise by the use. As far as this invention persons know, generating of a sludge was observed in the ink constituent containing copper complex coloring agents, such as a color which comes to contain a copper-phthalocyanine pigment or copper complex structure. Especially, generating of a sludge was observed in the combination of a copper-phthalocyanine pigment, and a surfactant and/or a permeability solvent.

[0006]

[Summary of the Invention] This time, this invention persons are controlling the concentration of the copper ion of isolation in the ink constituent for ink-jet record which comes to contain copper complex coloring agents, such as a copper complex color or a copper-phthalocyanine pigment, and acquired knowledge that the various properties for which can prevent generating of a sludge effectively and the ink constituent for ink-jet record is asked are realizable at a high dimension. this invention is based on this knowledge.

[0007] Therefore, this invention sets offer of the ink constituent for ink-jet record without a sludge as the purpose.

[0008] Moreover, this invention sets offer of the ink constituent for ink-jet record which realizes

the various properties for which the ink constituent for ink-jet record is asked at a high dimension as the purpose.

[0009] And the ink constituent by this invention is an ink constituent for ink-jet record which comes to contain a copper complex coloring agent, and the isolation copper-ion concentration in an ink constituent is a thing 10 ppm or less.

[0010]

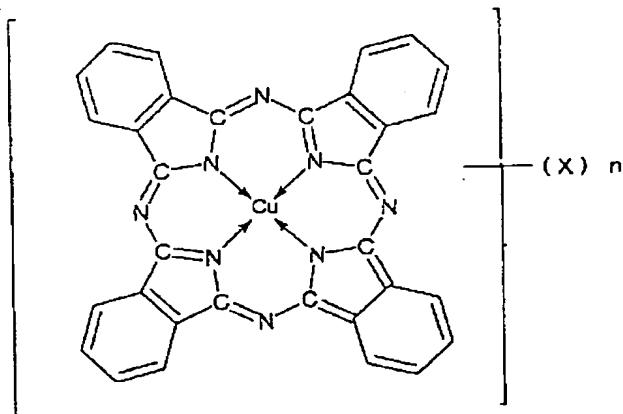
[Detailed Description of the Invention] The ink constituent by this invention comes to contain a copper complex coloring agent as a coloring agent. According to the desirable mode of this invention, a copper complex color and a copper-phthalocyanine pigment are mentioned as a desirable example of a copper complex coloring agent.

[0011] As the example of a copper complex color **, C. The I. direct violet 47, 48, 90, and 91, the C.I. direct blues 86, 87, 90, 98, 194, 195, 196, 199, 226, and 248, C.I. direct Brown 95, 100, 112, 194, and 211, C. The I. direct blacks 71, 105, 106, 107, 108, and 146, the C.I. acid red 161, the C.I. acid oranges 87, 88, and 122, the C.I. acid red 194, 209, 211, 215, and 216, C.I. acid blue 151, 154, 167, 168, 170, 171, 184, 187, 199, 229, 234, the C.I. acid greens 56, 57, 60, and 65, C.I. acid Brown 231, 232, 294, and 296, and C.I. acid black 58, 60, 62, 64, 107, 108, 112, 115, 118, 119, 121, 122, 131, 132, 139, 140, 155, 156, the C.I. mordant blue 58, the C.I. solvent yellow 61 and 80, the C.I. solvent oranges 37 and 40, 44, the C.I. solvent red 83, 84, and 121, the C.I. solvent violet 21, the C.I. solvent blue 55, the C.I. solvent blacks 22 and 23, the C.I. reactive red 6, 7, 27, 32, and 130, C. The I. reactive violet 1, 2, 3, 4, and 5, C.I. reactive blues 3, 7, 9, 10, 13, 14, 15, 18, 20, 21, 25, 26, 38, 40, 41, 43, 52, 63, 71, 72, 77, 79, 80, 105, 113, 118, and 120, 121, 122, 131, 140, 147, 148, C.I. reactive Brown 14, 18, and 19, the C.I. reactive blacks 1, 8, 9, 13, 31, and 35, the C.I. reactive greens 5, 12, 14, and 15, etc. are mentioned.

[0012] Moreover, according to the desirable mode of this invention, a copper-phthalocyanine pigment is expressed with the following formula.

[0013]

[Formula 2]



(X expresses a chlorine atom, a bromine atom, or a hydrogen atom among a formula, and n expresses the integer of 14–16)

A copper-phthalocyanine pigment is chosen from the group which consists of C.I. pigment greens 7 and 36 or C.I. pigment blue 15:x (it is here, and x expresses the integer of 1–6 and desirable pigments are the C.I. pigment blue 15:1, the C.I. pigment blue 15:3, and the C.I. pigment blue 15:6) more preferably.

[0014] Although the content of the copper complex coloring agent in an ink constituent may be determined suitably, about 0.1 – 20 % of the weight is desirable, and is about 1 – 10 % of the weight more preferably. Moreover, when a copper complex coloring agent is a copper complex color, the content has about 0.1 – 20 desirable % of the weight, and it is about 1 – 10 % of the weight more preferably. Furthermore, when a copper complex coloring agent is a copper-phthalocyanine pigment, the content has about 1 – 10 desirable % of the weight, and it is about 2 – 5 % of the weight more preferably.

[0015] It comes to make isolation copper-ion concentration into 10 ppm or less, and comes to make the ink constituent by this invention into 5 ppm or less more preferably. As a method of controlling the copper-ion concentration of isolation, raising the degree of refining of a coloring agent or blocking the copper ion of isolation by the sequestering agent are mentioned. As a desirable example of a sequestering agent, ethylene-diamine-tetraacetic acid (EDTA), a nitrilotriacetic acid, a hydronium oxy-ethyl ECHIRENJIAMINTORI acetic acid, URAMIRUJI acetic acids, and those metal salts (for example, sodium salt) are mentioned.

[0016] Generating of the sludge after ink manufacture can be prevented for the copper-ion concentration of isolation by *Lycium chinense* in the above-mentioned range. Moreover, the effect of good preservation stability, regurgitation stability, and blinding prevention can also be combined, and can be acquired.

[0017] The copper-ion concentration of isolation can be measured by the ion chromatography, guidance plasma mass analysis (ICP-MS), the capillary-tube electrophoresis method, etc.

[0018] When a copper complex coloring agent is a copper-phthalocyanine pigment, it is desirable that the above-mentioned isolation copper-ion concentration is realized by addition of EDTA or its metal salt. Although it may be suitably determined in the range which can suppress generating of a sludge, it comes to contain the addition of EDTA 20% of the weight or more to a copper-phthalocyanine pigment preferably. However, since addition of EDTA of an excessive amount has a possibility of spoiling the stability of an ink constituent, as for the upper limit of addition of EDTA, it is desirable to be determined in the range which does not spoil the stability of an ink constituent. Although the reason which generating of a sludge can prevent efficiently by addition of EDTA is not certain, it is thought that EDTA has blocked the component originating in a copper-phthalocyanine pigment. Then, this invention persons acquired knowledge that the very few ink constituent of a sludge is obtained, as a result of processing the copper-phthalocyanine pigment before being added by the ink constituent by EDTA. Therefore, according to another mode of this invention, it is the manufacturing method of the ink constituent which comes to contain a copper-phthalocyanine pigment, and after contacting a copper-phthalocyanine pigment in EDTA or its metal salt, the method of coming to contain using this copper-phthalocyanine pigment and manufacturing an ink constituent is offered. Furthermore, the ink constituent obtained by this method is also offered by another mode of this invention.

[0019] According to the desirable mode of this invention, in the ink constituent which comes to contain a copper complex color and the thiazole system compound which is the benzotriazol system compound or antifungal agent which is a rusr-proofer, generating of a sludge can be effectively prevented by controlling the copper-ion concentration of isolation. According to the experiment which this invention persons conducted, generating of a sludge was remarkable in the combination of the thiazole system compound which is the benzotriazol system compound or antifungal agent which is a rusr-proofer, and a copper complex color. When coming to contain the thiazole system compound which is the benzotriazol system compound or antifungal agent which is a rusr-proofer by control of the copper-ion concentration of isolation, even if it is, a sludge can be prevented effectively. In addition, the rusr-proofer and the antifungal agent of your being added when a copper complex coloring agent is a copper-phthalocyanine pigment are undoubtedly, and the desirable example is as carrying out a postscript.

[0020] According to the mode with a still more desirable this invention, a sludge can be effectively prevented by adding EDTA to the ink constituent which comes to contain a copper-phthalocyanine pigment, and a permeability solvent and/or a surfactant. Generating of a sludge was remarkable, when coming to contain a copper-phthalocyanine pigment, and a permeability solvent and/or a surfactant, as far as this invention persons know. By addition of EDTA, when coming to contain a copper-phthalocyanine pigment, and a permeability solvent and/or a surfactant, even if it is, a sludge can be prevented effectively. In addition, the permeability solvent and the surfactant of your being added when a copper complex coloring agent is a copper complex color are undoubtedly, and the desirable example is as carrying out a postscript.

[0021] The ink constituent by this invention has a desirable bird clapper including a rusr-proofer because of the corrosion prevention of a metal part in contact with it. As a desirable example of a rusr-proofer, a benzotriazol, an acid sulfite, a sodium thiosulfate, thioglycolic-acid Amon, a

diisopropyl ammonium nit light, a pentaerythritol tetranitrate, a dicyclohexyl ammonium nit light, etc. are mentioned. Also especially in this, a benzotriazol is suitable.

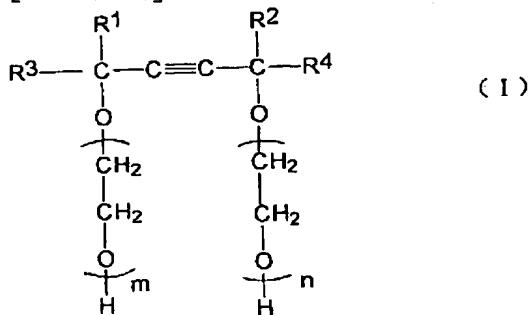
[0022] The ink constituent by this invention has a desirable bird clapper including an antifungal agent. The mold which the bacteria mixed into the ink constituent generate has a possibility of becoming the fall of the shelf life of ink, and the cause of blinding. These can be effectively prevented by addition of an antifungal agent. As the desirable example of an antifungal agent **, bends iso thiazolone, iso thiazolone, 1, 2-bends iso thiazoline-3-ON, 5-chloro - 2-methyl-4-iso thiazoline-3-ON, 2-(thio cyano methylthio) benzothiazole, A thiazole and iso thiazole system compounds, such as 2-mercaptopbenzothiazole, 3-allyloxy -1, the 2-bends iso thiazole -1, and 1-oxide, 2, 2-dimethyl-6-acetoxy-dioxane-1, 3 dihydrosodium acetate, Para-hydroxybenzoic-acid butyl ester, a sorbic acid potassium salt, a 2-pyridine thiol-1-oxide sodium anionic surfactant, a sodium benzoate, a sodium propionate, a sodium dehydroacetate, etc. are mentioned. Also especially in this, a thiazole and an iso thiazole system compound are suitable. Moreover, the pro cheating-on-the-fare series (the pro cheating on the fare BD, N, BD20, GX, L, and LV, XL-2, TN) which is the thiazole system compound currently sold by Zeneka Co. can also be used preferably.

[0023] The ink constituent by this invention has a desirable bird clapper including a permeability solvent. The alkyl ether of polyhydric alcohol is mentioned as an example of a permeability solvent. Furthermore as an example of the alkyl ether of polyhydric alcohol, ethylene glycol monoethyl ether, an ethylene glycol monobutyl ether, the diethylene-glycol monomethyl ether, a diethylene glycol monoethyl ether, the diethylene-glycol monobutyl ether, the triethylene-glycol monomethyl ether, the triethylene-glycol monoethyl ether, the triethylene-glycol monobutyl ether, etc. are mentioned. These are independent or may be added two or more kinds.

[0024] Moreover, the ink constituent by this invention has a desirable bird clapper including a surfactant. As an example of a surfactant, the compound expressed with the following formula (I) is mentioned.

[0025]

[Formula 3]



(0 <=m+n<=50, and R1, R2, R3 and R4 express independently an alkyl group (preferably C1-6 alkyl group) among a formula)

It is also possible to use commercial elegance as a compound expressed with the above-mentioned formula (I), and ORUFINY, ORUFIN E1010, SAFI Norian 82, SAFI Norian 440, SAFI Norian 465, SAFI Norian 485 (all manufacture : Air Products and Chemicals.Inc.), etc. are mentioned to the concrete target. These are independent or may be added two or more kinds.

[0026] As other examples of a surfactant, anionic surfactants (for example, ammonium salt of dodecyl BENZERU sulfonic-acid sodium, lauryl acid sodium, and polyoxyethylene-alkyl-ether sulfate etc.) and nonionic surfactants (for example, polyoxyethylene alkyl ether, polyoxyethylene alkyl ester, polyoxyethylene sorbitan fatty acid ester, polyoxyethylene alkyl phenyl ether, polyoxyethylene alkylamine, polyoxyethylene alkylamide, etc.) are mentioned.

[0027] As for a copper-phthalocyanine pigment, according to the desirable mode of this invention, it is desirable to be added by ink as pigment dispersion liquid which were distributed in the water medium with the dispersant or the surfactant, and were obtained. The dispersant commonly used as a desirable dispersant although pigment dispersion liquid are prepared, for

example, a macromolecule dispersant, can be used. In addition, probably, what the dispersant and surfactant which are contained in these pigment dispersion liquid will function also as the dispersant and surfactant of an ink constituent will be clear to this contractor. Naturally-occurring polymers are mentioned as a desirable example of a macromolecule dispersant, and cellulosics, such as alginic-acid derivatives, such as glucosides, such as natural rubber, such as protein, such as glue, gelatin, casein, and albumin, gum arabic, and a tragacanth gum, and a saponin, an alginic acid and propylene glycol alginate, an alginic-acid triethanolamine, and an ammonium alginate, a methyl cellulose, a carboxymethyl cellulose, a hydroxyethyl cellulose, and an ethyl hydroxy cellulose, etc. are mentioned as the example. Furthermore, it is a desirable example of a macromolecule dispersant. A synthetic macromolecule is mentioned. Polyvinyl alcohol and polyvinyl pyrrolidones A polyacrylic-acid and acrylic-acid-acrylic nitril copolymer, an acrylic-acid potassium-acrylic nitril copolymer, Acrylic resins, such as a vinyl acetate-acrylic-ester copolymer and an acrylic-acid-acrylic-ester copolymer, A styrene-acrylic-acid copolymer, a styrene-methacrylic-acid copolymer, A styrene-methacrylic-acid-acrylic-ester copolymer, a styrene-alpha-methyl-styrene-acrylic-acid copolymer, Styrene-acrylic resin, such as a styrene-alpha-methyl-styrene-acrylic-acid-acrylic-ester copolymer, A styrene-maleic-acid copolymer, a styrene maleic anhydride copolymer, A vinyl naphthalene-acrylic-acid copolymer, a vinyl naphthalene-maleic-acid copolymer, And vinyl acetate system copolymers and those salts, such as a vinyl acetate-ethylene copolymer, a vinyl acetate-fatty-acid vinyl ethylene copolymer, a vinyl acetate-maleate copolymer, a vinyl acetate-crotonic-acid copolymer, and a vinyl acetate-acrylic-acid copolymer, are mentioned. In these, the copolymer of a monomer with especially a hydrophobic radical and a monomer with a hydrophilic radical and the polymer which consists of a monomer which had the hydrophobic radical and the hydrophilic radical in the molecular structure are desirable.

[0028] According to the mode of a good better this invention with desirable the solvent of the ink constituent by this invention consisting of water and a water-soluble organic solvent, the ink constituent by this invention has a water-soluble organic solvent to water and a desirable bird clapper, and its bird clapper is desirable including the wetting agent which consists of a high-boiling point organic solvent further. As a desirable example of a high-boiling point organic-solvent agent, polyhydric-alcohol [, such as ethylene glycol, a diethylene glycol, a triethylene glycol, a polyethylene glycol, a polypropylene glycol a propylene glycol, a butylene glycol, 1 and 2, 6-hexane triol, a thioglycol, a hexylene glycol, a glycerol, trimethylolethane, and a trimethylol propane], urea, 2-pyrrolidone, N-methyl-2-pyrrolidone, 1, and 3-dimethyl-2-imidazolidinone etc. is raised. 2 – 30% of the weight of the ink of the addition of these wetting agents is desirable, and it is 5 – 20% of the weight of a range more preferably.

[0029] The ink constituent by this invention can contain sugar. As desirable sugar, a monosaccharide, a disaccharide, oligosaccharide (a trisaccharide and a tetrasaccharide are included), and polysaccharide are raised, and a glucose, a mannose, a fructose, a ribose, a xylose, arabinose, a galactose, an aldonic acid, a glucitol, a sorbitol, a maltose, a cellobiose, a lactose, a sucrose, a trehalose, a maltotriose, etc. are raised preferably. Here, polysaccharide means the sugar of a wide sense and suppose that it uses for the meaning containing the matter which exists in natures, such as an alginic acid, alpha-cyclodextrin, and a cellulose, widely. Moreover, as a derivative of these saccharides, they are the reducing sugar (for example, sugar-alcohol (general formula $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2$ it is expressed with OH (it is here and the integer of $n=2-5$ is expressed)), oxidization sugar, amino acid (for example, an aldonic acid, a uronic acid, etc.), a thiosugar, etc. are raised.) of said saccharide. Especially sugar-alcohol is desirable and a maltitol, a sorbitol, etc. are raised as an example. About 1 – 10% of the weight of the ink of the content of these saccharides is desirable.

[0030] In addition, pH regulator, a rusr-proofer, antiseptics, an antifungal agent, a phosphorus system antioxidant, etc. can be added if needed.

[0031] An ink constituent can manufacture the aforementioned component by dissolving, or distributing and mixing by the suitable method. When a coloring agent is a copper-phthalocyanine pigment, water is preferably mixed with a pigment and a macromolecule dispersant first by suitable dispersers (for example, a ball mill, a sand mill, attritor, a roll mill, an agitator mill, a

Henschel mixer, a colloid mill, an ultrasonic homogenizer, a jet mill, on-GUMIRU, etc.), and uniform pigment dispersion liquid are prepared. Subsequently, add water, EDTA, a permeability solvent, a surfactant, a water-soluble organic solvent, sugar, pH regulator, antiseptics, an antifungal agent, etc., it is made to dissolve enough, and an ink solution is prepared. It filters in order to remove the big and rough particle and foreign matter leading to blinding, after fully agitating, and the target ink constituent is obtained.

[0032]

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail further, this invention is not limited to these examples.

[0033] The ink constituent was prepared combining the composition below manufacture of A1 – A13 ink constituent (I), and color A-E A examples, and the copper ion was added to some ink constituents. In addition, all the numeric values of composition are weight %. Moreover, the copper-ion concentration of isolation in ink was measured by the ion chromatography method. The fixed quantity of the measurement by ion chromatography was carried out with the colorimetric method using Dionix 2000i (product made from die ONIKUSU).

[0034]

組成 (I)	
染料	4
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	1.0
トリエタノールアミン	0.5
グリセリン	1.0
ベンゾトリアゾール	0.01
ジエチレングリコール	1.0
オルフィンE 1010	1
イオン交換水	残量

[0035] Color 1: Pro jet fast cyanogen 2 (Zeneka Co. make)

2: C. — I. reactive black 313:C.I. direct blue 1994:C. — the I. direct blue 865:C.I. direct blue 87

[0036] Performance-evaluation test evaluation A1 of ink: Ink preservation stability each ink was sealed into the glass sample bottle, and it was left for seven days at -30 degrees C and 70 degrees C. Each ink was dropped on 10-micrometer filter after neglect, and the existence of a deposit was checked. Moreover, viscosity and pH were measured as physical properties of ink, and change of a color tone was observed. The result was evaluated based on the following criteria.

Evaluation A: There is no sludge and it has no change also to the physical properties and color tone of ink in any environment.

Evaluation B: In the environment of either or both, there is change of the grade which is not in the physical properties and color tone of ink a problem practically.

Evaluation C: In the environment of either or both, there is change which a problem produces practically to the physical properties and color tone of ink.

[0037] Evaluation A2: The continuation regurgitation of 24 hours was performed for regurgitation stability each ink using ink jet printer MJ-930C (the SEIKO EPSON incorporated company make), respectively to the bottom of environment (a room temperature, 5 degrees C, and 40 degrees C), and the discharge condition of an ink constituent was observed. The result was evaluated based on the following criteria.

Evaluation A: The regurgitation stabilized from beginning to end in any environment was performed.

Evaluation B: An omission and deflection might arise according to environment.

[0038] Evaluation A3: It left for one month that printed with the same ink jet printer as evaluation A2, and ink was breathing out nozzle blinding recovery examination each ink from the nozzle by 40-degree C environment in the state where it does not act as a cap after a check with a nozzle at a recording head. Cleaning operation was performed after neglect until it

switched on the power supply of a printer and the regurgitation of all nozzles became possible. The number of times of cleaning was evaluated based on the following criteria.

A:1 evaluation.

B:two – four evaluations.

C:five – eight evaluations.

It does not return in operation of D:8 evaluations.

The above result was as being shown in the following table.

[0039]

Color Copper-ion concentration Evaluation A1 Evaluation A2 Evaluation A3 Example A1 1 0.92 A A examples A2 2 1.02 A A A examples A3 3 1.04 A A B examples A4 3 5.23 A A B example A5 4 7.53 A A B example A6 58.21 bus available B example A738.62 bus available B example A8310.00 Example of BAB A9310.42bus available C example A10 3 11.23 bus available C example A11 422.24 C A Example A12 of D 2 30.32 C A Example A13 of D 5 35.36 CB D [0040] Example Aof ink constituent14–26 of the same composition as Examples A1–A13 were obtained except having added pro cheating-on-the-fare XL-2 which are the antifungal agent which contains a thiazole system compound in the ink constituent of example A14–A26 example A1–A13, respectively 0.3% of the weight. About these ink constituent, the above-mentioned evaluation A1 – evaluation A3 were examined. The result was as being shown in the following tables.

[0041] In addition, since the additions of pro cheating-on-the-fare XL-2 were few, the copper-ion concentration in these ink constituent was almost the same as that of it of Examples A1–A13.

[0042]

	評価A 1	評価A 2	評価A 3
例A 1 4	A	A	A
例A 1 5	A	A	A
例A 1 6	A	A	A
例A 1 7	A	A	B
例A 1 8	B	A	B
例A 1 9	B	A	B
例A 2 0	B	A	B
例A 2 1	B	A	B
例A 2 2	C	A	C
例A 2 3	C	A	C
例A 2 4	C	B	D
例A 2 5	C	B	D
例A 2 6	C	B	D

[0043] Example Aof ink constituent27–39 of the same composition as Examples A14–A26 were obtained except having added the disodium ethylenediaminetetraacetate to the ink constituent of example A27–A39 example A14–A26 0.02% of the weight as a sequestering agent further. About these ink constituent, like example A1–13, the copper-ion concentration of isolation was measured and the above-mentioned evaluation A1 – evaluation A3 were examined. The result was as being shown in the following tables.

[0044]

Copper-ion concentration Evaluation B1 Evaluation B-2 Evaluation B3 Example A27 0.55 A A A examples A28 0.60 A A A examples A29 0.57 A A A examples A30 5.00 A A B examples A31 5.50 A A B examples A32 8.00 A Example of A B A33 8.40A The example A34 of AB 9.20 AAB Example A35 10.30bus available Example A37 of C example A3610.90 BAC 15.70 C A Example A38 of C 25.30 Example A39 of CAD 30.50 C B D [0045] The ink constituent of composition of the manufacture following of an example B ink constituent was prepared.

[0046] Moreover, the copper-ion concentration of isolation in the obtained ink constituent settled the pigment by the acid treatment by the sulfuric acid, and carried out the fixed quantity

of the supernatant by the same method as the above-mentioned example A.

[0047]

Example B1 C.I. pigment blue 15:3 2.5 % of the weight Ethylene-diamine-tetraacetic acid Disodium dihydrate (it is hereafter described as EDTA, Na2, and 2H2O) 0.05 % of the weight Styrene acrylic-acid copolymer (dispersant) 5 % of the weight (solid content)

Glycerol 20 % of the weight Maltitol 7 % of the weight 2-pyrrolidone 2 % of the weight

Triethanolamine 0.9 % of the weight Pure water The copper-ion concentration of isolation in the ink constituent of ***** was 3.6 ppm.

[0048] The same ink constituent as Example B1 was obtained except having made example B-2EDTA and Na2.2H2O into 0.1 % of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 2.8 ppm.

[0049] The same ink constituent as Example B1 was obtained except having made example B3EDTA and Na2.2H2O into 0.2 % of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 2.1 ppm.

[0050] The same ink constituent as Example B1 was obtained except having added the triethylene-glycol monobutyl ether for example B4 ORUFIN E1010 5% of the weight 1% of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 3.9 ppm.

[0051] The same ink constituent as Example B1 was obtained except having made EDTA and Na2.2H2O into 0.07 % of the weight for example B5 pigment concentration to 3.5% of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 4.8 ppm.

[0052] It is the C.I. pigment green 7 about an example B6 pigment. The same ink constituent as Example B1 was obtained except having made EDTA and Na2.2H2O into 0.07 % of the weight to 3.5% of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 4.5 ppm.

[0053] It is the C.I. pigment green 36 about example B7 pigment. The same ink constituent as Example B1 was obtained except having made EDTA and Na2.2H2O into 0.07 % of the weight to 3.5% of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 4.0 ppm.

[0054] Example B8 (example of comparison)

The same ink as Example B1 was obtained except having not added EDTA and Na2.2H2O. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 18.4 ppm.

[0055] Example B9 (example of comparison)

The same ink as example B6 was obtained except having not added EDTA and Na2.2H2O. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 20.9 ppm.

[0056] Performance-evaluation test evaluation B1 of ink: The ink pack for ink jet printer MJ8000C (the SEIKO EPSON incorporated company make) was filled up with the preservation stability-test 1 above-mentioned ink constituent, and it put into 60-degree C *****, and was left for one week. Ink was taken out from the ink pack after neglect, and ink 500cc was filtered with the 8-micrometer membrane filter. The following criteria estimated the filterability.

Evaluation A: Evaluation B whose decrement of the filtration velocity at the time of the end to the filtration velocity in early stages of filtration is less than 50%: A filter carries out blinding in the middle of evaluation C: whose decrement of the filtration velocity at the time of the end to the filtration velocity in early stages of filtration is 50% or more, and 500 cc ink cannot be filtered. [0057] Evaluation B-2: The preservation stability-test 2 above-mentioned ink

constituent was put into the sample bottle, and it was left for one week in 70-degree C *****. The following criteria estimated the difference of the viscosity of the ink before and behind neglect.

Evaluation A: Viscosity change is less than 0.1 mPa-s.

Evaluation B: Viscosity change is 0.1 or more mPa-s 0.2 or less mPa-s.

Evaluation C: Viscosity change is an excess of 0.2 mPa-s.

The above evaluation result was as being shown in the next table.

[0058]

	銅イオン濃度	評価B 1	評価B 2
例B 1	3. 6	A	B
例B 2	2. 8	A	A
例B 3	2. 1	A	A
例B 4	3. 9	A	B
例B 5	4. 8	A	A
例B 6	4. 5	A	B
例B 7	4. 0	A	A
例B 8	18. 4	C	C
例B 9	20. 9	C	C

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

EXAMPLE

[Example] Although the following examples explain this invention to a detail further, this invention is not limited to these examples.

[0033] The ink constituent was prepared combining the composition below manufacture of A1 – A13 ink constituent (I), and color A–E A examples, and the copper ion was added to some ink constituents. In addition, all the numeric values of composition are weight %. Moreover, the copper-ion concentration of isolation in ink was measured by the ion chromatography method. The fixed quantity of the measurement by ion chromatography was carried out with the colorimetric method using Dionix 2000i (product made from die ONIKUSU).

[0034]

組成 (I)	
染料	4
トリエチレングリコール	
モノブチルエーテル	1 0
トリエタノールアミン	0. 5
グリセリン	1 0
ベンゾトリアゾール	0. 0 1
ジエチレングリコール	1 0
オルフィンE 1 0 1 0	1
イオン交換水	残量

[0035] Color 1: Pro jet fast cyanogen 2 (Zeneka Co. make)

2: C. — I. reactive black 313:C.I. direct blue 1994:C. — the I. direct blue 865:C.I. direct blue 87

[0036] Performance-evaluation test evaluation A1 of ink: Ink preservation stability each ink was sealed into the glass sample bottle, and it was left for seven days at -30 degrees C and 70 degrees C. Each ink was dropped on 10-micrometer filter after neglect, and the existence of a deposit was checked. Moreover, viscosity and pH were measured as physical properties of ink, and change of a color tone was observed. The result was evaluated based on the following criteria.

Evaluation A: There is no sludge and it has no change also to the physical properties and color tone of ink in any environment.

Evaluation B: In the environment of either or both, there is change of the grade which is not in the physical properties and color tone of ink a problem practically.

Evaluation C: In the environment of either or both, there is change which a problem produces practically to the physical properties and color tone of ink.

[0037] Evaluation A2: The continuation regurgitation of 24 hours was performed for regurgitation stability each ink using ink jet printer MJ-930C (the SEIKO EPSON incorporated company make), respectively to the bottom of environment (a room temperature, 5 degrees C, and 40 degrees C), and the discharge condition of an ink constituent was observed. The result was evaluated based on the following criteria.

Evaluation A: The regurgitation stabilized from beginning to end in any environment was

performed.

Evaluation B: An omission and deflection might arise according to environment.

[0038] Evaluation A3: It left for one month that printed with the same ink jet printer as evaluation A2, and ink was breathing out nozzle blinding recovery examination each ink from the nozzle by 40-degree C environment in the state where it does not act as a cap after a check with a nozzle at a recording head. Cleaning operation was performed after neglect until it switched on the power supply of a printer and the regurgitation of all nozzles became possible. The number of times of cleaning was evaluated based on the following criteria.

A:1 evaluation.

B:two – four evaluations.

C:five – eight evaluations.

It does not return in operation of D:8 evaluations.

The above result was as being shown in the following table.

[0039]

Color Copper-ion concentration Evaluation A1 Evaluation A2 Evaluation A3 Example A1 1 0.92 A A A examples A2 2 1.02 A A A examples A3 3 1.04 A A B examples A4 3 5.23 A A B example A5 4 7.53 A A B example A6 58.21 bus available B example A738.62 bus available B example A8310.00 Example of BAB A9310.42bus available C example A10 3 11.23 bus available C example A11 422.24 C A Example A12 of D 2 30.32 C A Example A13 of D 5 35.36 CB D [0040] Example Aof ink constituent14–26 of the same composition as Examples A1–A13 were obtained except having added pro cheating–on–the–fare XL–2 which are the antifungal agent which contains a thiazole system compound in the ink constituent of example A14–A26 example A1–A13, respectively 0.3% of the weight. About these ink constituent, the above–mentioned evaluation A1 – evaluation A3 were examined. The result was as being shown in the following tables.

[0041] In addition, since the additions of pro cheating–on–the–fare XL–2 were few, the copper–ion concentration in these ink constituent was almost the same as that of it of Examples A1–A13.

[0042]

	評価A 1	評価A 2	評価A 3
例A 1 4	A	A	A
例A 1 5	A	A	A
例A 1 6	A	A	A
例A 1 7	A	A	B
例A 1 8	B	A	B
例A 1 9	B	A	B
例A 2 0	B	A	B
例A 2 1	B	A	B
例A 2 2	C	A	C
例A 2 3	C	A	C
例A 2 4	C	B	D
例A 2 5	C	B	D
例A 2 6	C	B	D

[0043] Example Aof ink constituent27–39 of the same composition as Examples A14–A26 were obtained except having added the disodium ethylenediaminetetraacetate to the ink constituent of example A27–A39 example A14–A26 0.02% of the weight as a sequestering agent further. About these ink constituent, like example A1–13, the copper–ion concentration of isolation was measured and the above–mentioned evaluation A1 – evaluation A3 were examined. The result was as being shown in the following tables.

[0044]

Copper–ion concentration Evaluation B1 Evaluation B–2 Evaluation B3 Example A27 0.55 A A A examples A28 0.60 A A A examples A29 0.57 A A A examples A30 5.00 A A B examples A31 5.50

A A B examples A32 8.00 A Example of A B A33 8.40A The example A34 of AB 9.20 AAB Example A35 10.30bus available Example A37 of C example A3610.90 BAC 15.70 C A Example A38 of C 25.30 Example A39 of CAD 30.50 C B D [0045] The ink constituent of composition of the manufacture following of an example B ink constituent was prepared.

[0046] Moreover, the copper-ion concentration of isolation in the obtained ink constituent settled the pigment by the acid treatment by the sulfuric acid, and carried out the fixed quantity of the supernatant by the same method as the above-mentioned example A.

[0047]

Example B1 C.I. pigment blue 15:3 2.5 % of the weight Ethylene-diamine-tetraacetic acid Disodium dihydrate (it is hereafter described as EDTA, Na₂, and 2H₂O) 0.05 % of the weight Styrene acrylic-acid copolymer (dispersant) 5 % of the weight (solid content)

Glycerol 20 % of the weight Maltitol 7 % of the weight 2-pyrrolidone 2 % of the weight

Triethanolamine 0.9 % of the weight Pure water The copper-ion concentration of isolation in the ink constituent of ***** was 3.6 ppm.

[0048] The same ink constituent as Example B1 was obtained except having made example B-2EDTA and Na₂.2H₂O into 0.1 % of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 2.8 ppm.

[0049] The same ink constituent as Example B1 was obtained except having made example B3EDTA and Na₂.2H₂O into 0.2 % of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 2.1 ppm.

[0050] The same ink constituent as Example B1 was obtained except having added the triethylene-glycol monobutyl ether for example B4 ORUFIN E1010 5% of the weight 1% of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 3.9 ppm.

[0051] The same ink constituent as Example B1 was obtained except having made EDTA and Na₂.2H₂O into 0.07 % of the weight for example B5 pigment concentration to 3.5% of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 4.8 ppm.

[0052] It is the C.I. pigment green 7 about an example B6 pigment. The same ink constituent as Example B1 was obtained except having made EDTA and Na₂.2H₂O into 0.07 % of the weight to 3.5% of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 4.5 ppm.

[0053] It is the C.I. pigment green 36 about example B7 pigment. The same ink constituent as Example B1 was obtained except having made EDTA and Na₂.2H₂O into 0.07 % of the weight to 3.5% of the weight. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 4.0 ppm.

[0054] Example B8 (example of comparison)

The same ink as Example B1 was obtained except having not added EDTA and Na₂.2H₂O. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 18.4 ppm.

[0055] Example B9 (example of comparison)

The same ink as example B6 was obtained except having not added EDTA and Na₂.2H₂O. The copper-ion concentration of isolation in this ink constituent was 20.9 ppm.

[0056] Performance-evaluation test evaluation B1 of ink: The ink pack for ink jet printer MJ8000C (the SEIKO EPSON incorporated company make) was filled up with the preservation stability-test 1 above-mentioned ink constituent, and it put into 60-degree C *****, and was left for one week. Ink was taken out from the ink pack after neglect, and ink 500cc was filtered with the 8-micrometer membrane filter. The following criteria estimated the filterability.

Evaluation A: Evaluation B whose decrement of the filtration velocity at the time of the end to the filtration velocity in early stages of filtration is less than 50%: A filter carries out blinding in the middle of evaluation C: whose decrement of the filtration velocity at the time of the end to the filtration velocity in early stages of filtration is 50% or more, and 500 cc ink cannot be filtered. [0057] Evaluation B-2: The preservation stability-test 2 above-mentioned ink constituent was put into the sample bottle, and it was left for one week in 70-degree C *****. The following criteria estimated the difference of the viscosity of the ink before and behind neglect.

Evaluation A: Viscosity change is less than 0.1 mPa·s.

Evaluation B: Viscosity change is 0.1 or more mPa·s 0.2 or less mPa·s.

Evaluation C: Viscosity change is an excess of 0.2 mPa·s.

The above evaluation result was as being shown in the next table.

[0058]

	銅イオン濃度	評価B 1	評価B 2
例B 1	3. 6	A	B
例B 2	2. 8	A	A
例B 3	2. 1	A	A
例B 4	3. 9	A	B
例B 5	4. 8	A	A
例B 6	4. 5	A	B
例B 7	4. 0	A	A
例B 8	18. 4	C	C
例B 9	20. 9	C	C

[Translation done.]